

## 明 細 書

## ダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、切削工具、耐摩耗工具、耐溶着工具などに使用されるダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法に関するものである。さらに具体的に言うと本発明の工具は、アルミニウム合金やマグネシウム合金などの難切削性でかつ加工面粗さが小さいことが要求される分野、ガラスエポキシ樹脂への穴開けなど切れ刃のシャープさや耐溶着性が要求される分野、セミドライ切削の分野、あるいは IC・LSI パッケージ加工用工具として半導体製造用装置のアウトーリードの曲げや切断の分野で使用される。

## 15 背景技術

従来より、超硬合金や窒化珪素あるいは炭化珪素などのセラミックスを基材とし、これに耐摩耗性や耐溶着性を向上させるためにダイヤモンド膜を被覆した切削工具や耐摩耗工具などが知られている。一般にこれらのダイヤモンド膜は化学的気相合成法などにより被覆され、ダイヤモンド膜を構成するダイヤモンドの結晶粒径は  $4\mu\text{m}$  程度より大きいものであった。このような従来のダイヤモンド膜の被覆過程における結晶の成長状態を図 3 に示す。この方法では、例えば基材 5 を CVD 装置内にセットし所定の条件にすると、図 3(a) に示すように基材 5 表面にダイヤモンドの核 1 が生成される。そして、設定条件を変更して核 1 を成長させると、図 3(b) に示すように核 1 が主に基材 5 の表面と垂直方向へ成長して結晶粒子 2 となり、この結晶粒子 2 同士

が接合してダイヤモンド膜 6 が形成される。

上記のようにダイヤモンドの結晶粒径  $W$  が大きいと、ダイヤモンド膜 6 の表面にはミクロンオーダーのシャープな V 字型の凹凸ができてしまい、表面に光沢がないものになっている。また、切削工具などに  
5 使用する場合、上記の凹凸がすなわち工具の表面粗さであり、その凹凸の一部が加工物に転写されるため加工面粗さも悪くなる。しかも、凹凸が強固に切り屑を保持して溶着を招くため、工具の性能が低下し、問題となっていた。

上記のような問題を解決するため、近年ではダイヤモンド膜を構成  
10 するダイヤモンドの結晶粒径が  $1\mu\text{m}$  以下の微粒結晶で構成されるダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。この例として、特許文献 1 (特開平 11-58106 号公報 第 3~5 頁、図 5、6、7) では、ダイヤモンドの結晶粒径が  $3\mu\text{m}$  以下であり、ダイヤモンド膜の表面粗さを  $R_{\text{max}}$  で  $3\mu\text{m}$  以下としたダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。

15 特許文献 2 (特開 2002-79406 号公報 第 2、4~7 頁) では、ダイヤモンド膜の表面の結晶粒径を  $2\mu\text{m}$  以下としたダイヤモンド膜被覆工具が提案されている。この発明では、結晶粒径を  $2\mu\text{m}$  以下とするために、製造方法も提案されている。この製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を図 4 に示す。この製造方法では、図 4(a) のように  
20 基材 5 上にダイヤモンドの核 1 を生成させ、この核 1 を図 4(b) に示すように成長させて成長方向の結晶粒径  $W$  が  $1\mu\text{m}$  になった時点で成長を停止させる。次に、図 4(c) に示すように、再び核 1 を生成させる条件に設定して、成長したダイヤモンド結晶粒子 2 上にダイヤモンドの核 1 を生成させる。そして、図 4(d) に示すように、この核 1 を  
25 成長させて、最初のダイヤモンド結晶粒子 2 上にさらにダイヤモンド結晶粒子 2 を形成させる。この場合も、結晶粒径  $W$  が  $1\mu\text{m}$  になった

時点で成長を停止させる。

さらに、図 4(c)および図 4(d)の工程を繰り返すことによって、ダイヤモンド膜 6 を形成する方法が提案されている。これらの発明では、ダイヤモンドの結晶粒径が小さいのでダイヤモンド膜 6 の表面の凹凸が小さく、加工面粗さが良くなるものとされている。

#### 発明の開示

しかしながら、結晶粒径を小さくしている割には、加工面粗さや加工精度が向上しないという問題が出てくる恐れがある。その理由として、ダイヤモンド膜を被覆することで刃先が粗粒の場合と同じように丸みを帯びる上、表面自体が滑らか過ぎるため被加工物への食い付きが悪くなって、ビビリや工具の逃げを生じてしまうことが考えられる。また、加工時に切削液を極少量しか使用しないセミドライ切削においては、切削液を効率よく工具の切削に作用する箇所（作用部）に供給する必要があるが、滑らかすぎると切削液が保持されず、作用部に供給することができなくなるため、加工精度や工具寿命が悪くなるという問題が発生する。また、例えば半導体パッケージにおけるアウターリードの曲げや切断を行なう場合には、ダイヤモンドの結晶粒径を小さくしてもシャープな V 字型の凹凸が存在すると、アウターリード表面を覆っている半田に対する耐溶着性が悪くなるという問題が発生する。

以上のような問題に鑑み、本発明は、被加工物への食い付きが良く、セミドライ切削においても切削液を加工部に効率よく供給でき、加工精度や工具寿命の優れたダイヤモンド膜被覆工具およびその製造方法を提供するものである。

本発明者らは、基材にダイヤモンド膜を被覆するにあたり、特定の

条件でダイヤモンド集合体を形成させ、これらを成長させて優れた特性を持つダイヤモンド膜を形成することができた。すなわち、ダイヤモンド結晶の粒径が小さく、薄いダイヤモンド膜であって、被覆膜の表面が滑らかであり、加工時において切れ刃の食い付きが良く、セミ  
5 ドライ切削で切削液が保持されやすいダイヤモンド膜被覆工具が得られることを発明者らは見出した。

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の第1の特徴は、基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具であって、基材が超硬合金またはサーメットであり、ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が  $1.5\mu\text{m}$  以下であり、ダイ  
10 ヤモンド膜の厚さが  $0.1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下であり、ダイヤモンド膜の平均表面粗さ  $R_a$  が  $0.01\mu\text{m}$  以上  $0.2\mu\text{m}$  以下である点にある。ここにおいて、成長表面とは、代表的にはダイヤモンド膜を気相合成した際に得られたままの表面を言う。その他、気相合成した際に得られ  
15 たままの表面を研磨した膜表面も含む。この研磨の具体例としては、ダイヤモンド結晶粒子の凹凸が残っている程度の研磨である。また、平均粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察によって得られる値である。

基材の超硬合金またはサーメットは、高い硬度および強度を持ち、  
20 基材に適切な条件で成膜を行うと非常に優れた切削工具となる。ここで超硬合金とは、硬質相が主として炭化タングステンで結合相がコバルト等の鉄族金属からなる焼結体で、サーメットとは硬質相が炭化チタンに加え、窒化チタンと炭化タングステンの少なくとも一方で構成され、結合相がコバルトやニッケル等の鉄族金属からなる焼結体である。  
25 ダイヤモンドを被覆する基材の表面は、適度に粗い面を有することが好ましい。基材の表面状態がダイヤモンド被覆膜の表面に現れて、

被削材への食い付きが良くなるからである。このような適度に粗い面は、基材を研磨するのではなく、研削することにより得られる。

ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は  $1.5\mu\text{m}$  以下とする。このような微細な結晶粒子でダイヤモンド膜を構成することで、平滑なダイヤモンド膜表面を得ることができる。

ダイヤモンド膜の厚みは  $0.1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下である。 $0.1\mu\text{m}$  以上とするのは、ダイヤモンド膜が切削工具や耐摩耗工具としての強度を維持するために必要な厚みである。また、 $20\mu\text{m}$  以下とするのは、これより膜厚が厚くなると膜中の残留応力が大きくなり、基材である超硬合金やサーメットからダイヤモンド膜が剥離しやすくなるためである。 $3\mu\text{m}$  以上  $12\mu\text{m}$  以下の方がさらに望ましい。

また、ダイヤモンド膜の平均面粗さ  $R_a$  は  $0.01\mu\text{m}$  以上  $0.2\mu\text{m}$  以下とする。この下限値を下回ると、ダイヤモンド膜が平滑すぎて、切削液を工具の作用部に保持することが十分期待できなくなる。逆に、上限値を超えると、切削抵抗の増加や耐溶着性の低下を招く。より好ましい平均面粗さ  $R_a$  は  $0.05\mu\text{m}$  以上  $0.15\mu\text{m}$  以下である。

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の第2の特徴は、ダイヤモンド膜の断面において、微細ダイヤモンドがダイヤモンド膜の成長方向に細長く配列し、かつその短径が  $0.001\mu\text{m}$  以上  $0.1\mu\text{m}$  以下である点にある。なお、ダイヤモンド結晶粒子は微細ダイヤモンドが集合して形成されたものである。通常の気相合成粗粒ダイヤモンド膜で本発明と同じ厚さを持つ場合、その破断面におけるダイヤモンドの結晶の長さとは幅はほぼ同じである。一方、本発明において細長い微細ダイヤモンドとなる理由は、微細ダイヤモンドの長さが概略  $1\mu\text{m}$  未満で成長が停止し、その先に新たに細長い微細ダイヤモンドが成長するという過程を繰り返すためと考えられる。この結果、短径の大きさも上記のよう

に制限される。このような状態は、後述するように断面を研磨、エッチングして観察できる。なお、後述するように、微細ダイヤモンドを一次粒子とし、それらが集まって二次粒子であるダイヤモンド結晶粒子となる。さらに、このダイヤモンド結晶粒子が集まって三次粒子である集合体を構成する。

本発明の第 3 の特徴は、細長い微細ダイヤモンドのアスペクト比が 2 以上 20 以下であることである。微細ダイヤモンドの長径を短径で割った値であるアスペクト比の、さらに望ましい範囲は、概略 2 以上 10 以下である。アスペクト比が大きすぎると微細ダイヤモンドの硬さが低下し摩耗し易くなる。

本発明の第 4 の特徴は、細長い微細ダイヤモンドの少なくとも一部が、杉の葉状に形成されていることである。この原因は、まだ解明されていないが微細ダイヤモンドが双晶を形成しているためと推定される。

本発明の第 5 の特徴は、ダイヤモンド膜をラマン分光分析して得られたダイヤモンドのピークの高さ D とグラファイトまたは不定形炭素のピーク高さ G の関係が特定の関係にあることである。具体的には、D/G の値が 5 以下で且つ 0.5 以上であることである。この領域にあると、ダイヤモンド結晶の粒子径が大きくなり、微小なままで成膜できる。なお、ラマン分光分析において  $1333\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピーク D は、ダイヤモンドの SP<sup>3</sup> 混成軌道に起因するピークであり、 $1550 \pm 150\text{cm}^{-1}$  の範囲に現れるピーク G は、グラファイトや不定形炭素などに存在する SP<sup>2</sup> 混成軌道に起因するピークである。よって、D/G の値が高ければ高いほど完全なダイヤモンド膜といえることができる。

本発明の第 6 の特徴は、ダイヤモンド膜を X 線回折測定した際のダイヤモンド結晶面 (220) のピーク強度  $I_{220}$  とダイヤモンド結晶面

(111)、(220)、(311)、(400)および(331)のピーク強度の合計  $I_t$  との比  $I_{220}/I_t$  が 0.6 以上としたことである。ダイヤモンド膜の成長面が、上記の配向をしていることは、本発明で得られたダイヤモンド膜の結晶配向上の好ましい特徴である。

5      本発明の第 7 の特徴は、前記ダイヤモンド膜の水素含有量が、原子比で 1% 以上 5% 以下としたことである。1 a t % 以上とすることで、ダイヤモンド膜の弾性率が低下し、亀裂が発生しにくくなるので、ダイヤモンド膜の剥離が防止される。また、5 a t % 以下とするのは、これより多いとダイヤモンド膜の硬さが低くなるためにダイヤモンド  
10 膜被覆工具としての性能が出ないためである。通常、ダイヤモンドのような結晶性の高いものに、これほどの量の水素を含有させることは難しい。本発明におけるダイヤモンド膜は、上記の如く大量に水素を含有すると共に、ダイヤモンド結晶構造も持つため X R D (X 線回折) 分析でダイヤモンドのピークが存在する。

15      ここで、ダイヤモンド膜中の水素含有量の測定方法について説明する。ダイヤモンド膜中の水素含有量の測定は、S i 基板等の単一元素の基板上に被覆したものについては赤外吸光分析で測定できるが、超硬合金など多元素の基板上に被覆した場合、精度良く測定することは困難である。そこで本発明においては、超硬基板上に被覆したダイヤ  
20 モンド膜中の水素含有量は水素前方散乱分析法 (H F S) とラザフォード後方散乱分析法 (R B S) を組み合わせることにより精度良く測定を行っている。この測定方法は、例えば、東レリサーチセンター T H E T R C N E W S N o . 8 1 (O c t . 2 0 0 2) の第 3 1 ~ 3 4 頁に記載されている。

25      本発明の第 8 の特徴は、ダイヤモンドの膜の断面構造において基材から膜厚の 70% までが単層の被覆膜であることにある。本発明のダ

イヤモンド膜は、通常、わずかな条件の違いにより膜の成長速度が異なるので、膜厚が予定の 70% 程度以上になったとき、一時停止して膜厚を測定する。そして、追加で形成する膜の厚さを定め、それまでの成膜条件と同じ条件にて追加の成膜を行うことが多い。そのときは、  
5 成膜を中止した箇所境界面が膜中に形成されるので、途中止めた回数だけの境界面ができる。従い、基材から膜厚の少なくとも 70% までは単層である。この 70% を超える範囲は、単層でも複層でもよい。

本発明の第 9 の特徴は、基材として 0.1 質量% 以上 6 質量% 以下の Co を含有する超硬合金を用いることである。Co は、ダイヤモンドの  
10 成膜に悪影響を与えるので、少量の方が望ましく 6 質量% 以下とし、また超硬合金を工業的に製作できる下限の 0.1 質量% を下限とした。Co の一部を Cr や V で置換して焼結すると、硬質相である炭化タングステンの結晶成長が抑制され微細な硬質相を持つ強度の高い超硬合金とすることができる。

15 本発明の第 10 の特徴は、基材の飽和磁化の値が  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3/g)$  以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3/g)$  以下とすることである。通常、超硬合金中の Co の飽和磁化の値は、1600 ~ 2023  $(G \cdot cm^3/g)$  の間にある。しかしながら、本発明においては 1900 ~ 2023  $(G \cdot cm^3/g)$  の間が望ましい。飽和磁化とは、  
20 磁気飽和での磁化の強さであり、Co などのような強磁性体では自発磁化の強さに等しい。

飽和磁化の値は、超硬合金中の Co 量や Co 中の固溶物質および合金中の炭素量に依存する。合金中の炭素量が多くなると、Co 中に固溶  
25 している W が WC として析出していくため少なくなり、Co の飽和磁化の値が大きくなる。従って、超硬合金の飽和磁化の値が上に記した下

限より小さいと、超硬合金中の炭素量が不足し、成膜時に基材上のダイヤモンド核の発生密度が小さくなる。上限を超えると超硬合金中に遊離炭素が析出し強度が低下する。本発明では、基材にダイヤモンドを塗布しそれが種となり、種の上に核が発生すると考えられる。塗布  
5 するダイヤモンドは微小なので、適度な浸炭量を確保して、ダイヤモンドが炭素となり、超硬合金の中に拡散しないようにすることが好ましい。

本発明の第 1 1 の特徴は、Co の一部を Cr で置換した基材の飽和磁化の値が  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93$   
10  $(\text{G} \cdot \text{cm}^3 / \text{g})$  以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (\text{G} \cdot \text{cm}^3 / \text{g})$  以下の値としたことである。超硬合金の結合相が Cr を含有した場合、飽和磁化の値が 7% 程度低下するからである。

本発明の第 1 2 の特徴は、前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的  
15 に被覆され、ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5mm 以上離れた部分の基材における飽和磁気の値が下記要件 A を満たすことにある。

A :  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (\text{G} \cdot \text{cm}^3 / \text{g})$  以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$   
20  $(\text{G} \cdot \text{cm}^3 / \text{g})$  以下

基材表面のうち、ダイヤモンドを被覆する被覆部のみ浸炭処理を行った場合、例えば処理面であっても未処理面付近は浸炭が不十分になりダイヤモンド膜が剥離する原因となる。従って、部分的に被覆される場合、本発明では、基材表面のうちダイヤモンド被覆部から非被覆部  
25 へ少なくとも 5mm 以上離れた部分まで浸炭しておくことが望ましい。例えば、フィラメント法で被覆膜を成長させる場合、成膜装置のフィ

ラメントの加熱により浸炭を行なっても良いし、フィラメント以外の加熱装置を用いて被覆される面より 5mm 以上はなれたところまで加熱して浸炭してもよい。

- 本発明の第 13 の特徴は、前記基材の Co の一部が Cr で置換され、
- 5 前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5mm 以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件 B を満たすことである。

B :  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93$   
( $G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ ) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$  ( $G \cdot \text{cm}^3 / \text{g}$ ) 以下の値

10

この構成は、基材の Co の一部が Cr で置換された場合についての飽和磁化の値の規定である。この場合も、ダイヤモンド被覆部から少なくとも 5mm 以上離れた部分まで浸炭して飽和磁化の値を限定しておくことで、ダイヤモンド膜の剥離を抑制することができる。

- 15 本発明の第 14 の特徴は、前記ダイヤモンド膜の表面を原子間力顕微鏡で測定した凹凸の RMS (二乗平均値) が 15nm 以上 200nm 以下とすることである。RMS (root-mean-square average) とは、振幅に関するパラメーターのひとつで二乗平均値と呼ばれるものである。しかしながら、この明細書ではダイヤモンド表面を原子間力顕微鏡で
- 20 測定した凹凸の RMS を、単に RMS という。前記したこのパラメーターは面の輝きや光が反射した時の散乱の指標となる。RMS を 15nm 以上 200nm 以下とすることで切削性能、切削液の保持力向上とともに外観も優れたものとなる。より好ましくは 15nm 以上 100nm 以下である。

- 25 本発明の第 15 の特徴は、基材表面付近の結合相量を、基材内部の結合相量より少なくなる組成をなし、前記結合相量が少ない組成の部

分の深さは  $1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下とすることである。ここでいう結合相とは Co や Ni などの鉄族金属を表す。基材表面付近を  $1\mu\text{m}$  以上の深さにわたって結合相量が少ない組成とすることで、基材中の結合相が成膜時に煤を発生させることを防止でき、ダイヤモンド膜の密着力を向上させることができる。また、結合相量が少ない組成の部分の深さを  $20\mu\text{m}$  以下とすることで基材表面付近の強度を維持させることができる。本発明では、上記のようにダイヤモンドの結晶粒径が小さく、セミドライ切削でも切削液の保持力が大きいために非常に切削抵抗が低くなる。よって表面から  $20\mu\text{m}$  の深さまでであれば結合相量の少ない相を形成させても工具折損等は生じず、基材表面には膜密着力低下を招く結合相金属を大幅に少なくすることができるのでダイヤモンド膜の密着力が極めて向上する。

また、この基材表面の結合相金属の割合は 6 質量%未満とすることが好ましい。この基材表面の結合相はゼロであってもかまわない。従来は、基材表面付近の強度を確保する観点から、基材表面の結合相金属の割合を 0 質量%とすることは好ましくなかったが、本発明においては結晶粒径の小さいダイヤモンド膜であるので切削抵抗が小さく、基材自身の破壊による工具折損は起こらないので問題ない。特に、上述したように、結合相金属の割合が低い層が基材表面から  $20\mu\text{m}$  の深さまでであれば同様に工具折損は起こらない。上記の結合相金属の割合が低い層は、被覆された基材の断面を研磨し、EDX-SEMで結合相金属に関する線分析を行えば観察することができる。

本発明の第 16 の特徴は、ダイヤモンド膜が気相合成されたままのダイヤモンド膜としたことにある。本発明のダイヤモンド膜はそのまま使用することができる。従来の粗粒ダイヤモンド膜を被覆した切削工具では、ダイヤモンド膜の凹凸が大きく切削面が悪くなるので、

セミドライ切削など溶着のひどくなる用途では使用できなかった。しかしながら、本発明では成長面が滑らかなので、成長面のままで切削工具として利用できる。あまり表面が滑らか過ぎると、工具の被削材への食い付きが悪くなるので、基材を研磨するのではなく研削して研削痕の付いた面の上にダイヤモンド膜を被覆すると、基材の表面粗さが被覆膜の表面形状に影響を与えて食い付きが良くなる。

本発明のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法における第1の特徴は、基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具の製造方法であって、基材として工具形状をした超合金又はサーメットを準備し、基材を浸炭処理した後、水素と炭化水素の混合ガス中、圧力 0.13~6.5 kPa の雰囲気で基材にダイヤモンド膜を被覆することにある。

ここで、基材には超合金またはサーメットを用いる。その結合相金属とは既述の通りコバルトやニッケルなどである。上記のような基材を熱処理して浸炭させ、特定の条件によりダイヤモンド結晶を成長させてダイヤモンド膜を被覆することで、多結晶のダイヤモンド集合体を高密度で形成することができる。

浸炭処理は、1~99 体積%のメタン-水素の混合ガス雰囲気で、圧力 0.65~13.3 kPa、800~1100℃の温度で、3~9 時間の条件が望ましい。また、ダイヤモンド膜の形成は、1~5 体積%のメタン-水素の混合ガス雰囲気で、圧力 0.13~6.5 kPa、1800~2200℃のフィラメント温度で、720~900℃の基材温度でダイヤモンド膜を被覆するのが望ましい。このダイヤモンド膜の形成は、生産の観点から熱フィラメント CVD 法またはマイクロ波プラズマ CVD 法が最も好ましい。ただし、プラズマジェット法、アーク放電プラズマ CVD 法または高周波プラズマ CVD 法でも技術的には問題はない。

また、浸炭処理後に形成した多結晶のダイヤモンド集合体は未処理の基材に形成させた場合と比較して一つの集合体に存在するダイヤモンドは微細で数も多いことも特徴である。その結果、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が  $1.5\mu\text{m}$  以下のダイヤモンド膜を容易に得ることができる。浸炭工程と被覆工程という2つの要素はどちらも必要不可欠であり、一方が欠けると満足の行く結果は得られない。また、上記の両工程では基材の硬質相粒子も成長させることができる。ここでいう硬質相粒子とは、 $\text{WC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$  などの硬質炭化物を指す。硬質相粒子の成長によりダイヤモンド膜の密着力は非常に強固となる。基材への浸炭方法としては、特許第2772494号公報に記載の方法や特開2003-160866号広報において提案した方法により効果的に行う事ができる。

本発明における製造方法の第2の特徴は、浸炭処理した後に、基材表面に平均粒径が  $500\text{\AA}$  ( $50\text{nm}$ ) 以下のダイヤモンドを塗布することである。こうすることにより、核発生密度をより向上させることができ、ダイヤモンド結晶粒径の小さいダイヤモンド膜を得やすくなる。塗布するダイヤモンドの粒径は小さいほど良いが、現在入手できる最小径は  $20\text{\AA}$  ( $2\text{nm}$ ) 程度までである。また、平均粒径を  $500\text{\AA}$  ( $50\text{nm}$ ) 以下とするのは、これより大きいと成長した際に集合体が大きくなりすぎてしまう可能性があるためである。

本発明における製造方法の第3の特徴は、塗布するダイヤモンドを多結晶ダイヤモンドとすることである。塗布するダイヤモンドはダイヤモンド成長の核となるが、核が多結晶であれば生成するダイヤモンドも多結晶となり易く、微細なダイヤモンド結晶を得るうえで、単結晶よりも多結晶ダイヤを塗布することが望ましい。成長前の核を多結晶ダイヤモンドとしておく方が多結晶のダイヤモンド集合体を得やす

いためである。

好ましくは、ダイヤモンドを超音波により塗布することである。強固に且つ密度高くダイヤモンドを基材上に塗布することができるためである。

- 5      本発明における製造方法の第4の特徴は、浸炭処理とダイヤモンド塗布の間に、基材表面を酸処理して結合相金属の一部を除去することである。酸処理を行うことで、基材表面の結合相金属が減少し、ダイヤモンド膜と基材との密着力が向上する。

- 10      本発明のダイヤモンド膜被覆工具の特に望ましい製造方法は、上述した結合相金属の部分的除去とダイヤモンドの塗布とを組み合わせることである。つまり、基材表面を浸炭処理した後、基材表面を酸処理して結合相金属の一部を除去し、基材の表面にダイヤモンド粉を塗布し、基材を熱フィラメントCVD装置にセットし、その後にダイヤモンド膜を形成する球状のダイヤモンド集合体を形成させてダイヤモンド
- 15      ド膜を形成し、研磨することなくそのまま使用するものである。基材表面部の結合相金属の一部を除去することで、基材に対するダイヤモンド膜の密着力を高めることができる。また、成膜の前処理として基材表面にダイヤモンド粉を塗布しておくことで、成膜時、ダイヤモンドの核発生密度を向上させることができる。

- 20      以上の説明からわかるように、本発明のダイヤモンド膜被覆工具によれば、ダイヤモンド膜表面に溶着しにくく、加工面粗さの良好な加工が可能になる。しかも、ダイヤモンド膜が基材から剥離しにくく寿命の長い工具とすることができる。また、本発明のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法によれば、ダイヤモンドの核の成長を抑制して結晶
- 25      粒径が小さいダイヤモンド膜とすることができ、高精度な加工のできるダイヤモンド膜被覆工具を容易に製造することができる。タップの

ような工具にも、本発明のダイヤモンド膜を塗布すると溶着の少ない工具を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

5 図1は、本発明のダイヤモンド膜被覆工具において表面付近の断面概念図である。図2は、本発明の製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を示す模式説明図で、(a)から(d)はその過程を示す。図3は、従来の製造方法におけるダイヤモンドの成長状態を示す模式説明図で、(a)から(b)はその過程を示す。図4は、従来の別の製造方法における

10 ダイヤモンドの成長状態を示す模式説明図で、(a)から(d)はその過程を示す。図5(a)は、本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示すAFMによる顕微鏡写真であり、(b)は別の本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示すAFMによる顕微鏡写真である。図6(c)は、比較例のダイヤモンド膜の表面状態を示すAFMによる顕微鏡写真であり、

15 (d)は本発明のダイヤモンド膜の表面状態を示すSEMによる顕微鏡写真である。図7(a)および(b)は、いずれも本発明で得られたダイヤモンド膜の断面を示す顕微鏡写真である。図8は、比較例のダイヤモンド膜の断面を示す顕微鏡写真である。図9は、本発明で得られたダイヤモンド膜のラマン分光分析結果を示すグラフである。図10は、

20 本発明で得られたダイヤモンド膜のラマン分光分析結果を示すグラフである。図11(a)は、本発明のタップの正面図であり、(b)および(c)は、本発明のタップの断面図である。図12(a)、(b)および(c)は、IC、LSIパッケージ加工用工具による加工工程での動作を示す断面図である。

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明のダイヤモンド膜被覆工具において表面付近の断面概念図である。図 2 は、本発明におけるダイヤモンド膜の成膜状態をモデル的に示したものであり、図 3、4 は成膜状態の従来例を示したものである。図 5、図 6 はダイヤモンド膜の表面顕微鏡写真であり、図 5(a)、(b) は本発明のもの、また図 6(c) は従来例のダイヤモンド膜を A F M (原子間力顕微鏡) で観察したものであり、図 6(d) は、本発明のダイヤモンド膜を S E M (走査型電子顕微鏡) で観察したものである。図 7(a)、(b) は、本発明で得られたダイヤモンド膜の研磨された断面を水素プラズマでエッチングして S E M で観察した顕微鏡写真である。図 8 は、従来の微粒ダイヤモンド膜の断面を同様にエッチングして S E M で観察した顕微鏡写真である。図 9、図 10 は、本発明で得られたダイヤモンド膜のラマン分光分析の図面である。図 11(a) は、タップの正面図であり図 11(b) 及び(c) は、本発明で得られたタップの断面図である。図 12(a)、(b) および(c) は、IC、LSI パッケージ加工用工具による加工工程を示す断面図である。

本発明のダイヤモンド膜被覆工具における表面付近の概念図を図 1 に示す。この工具は、図 1 から明らかなように超硬合金やサーメットなどを基材 5 とし、この基材 5 の表面にダイヤモンド膜 6 が形成されている。このダイヤモンド膜 6 は、多数のダイヤモンド結晶粒子 2 が集まって集合体 3 を構成し、この集合体同士がつながることにより形成されている。図 1 には、ダイヤモンド膜 6 の表面に存在する結晶粒子 2 のみを記載し、ダイヤモンド膜 6 の内部のものは省略している。また、後に詳述するが、この結晶粒子 2 自体も多数の微細ダイヤモンド (図 1、2 では記載せず) が集合して構成されている。各集合体 3 のつながった箇所には溝 4 が形成され、集合体 3 の突出箇所と溝 4 の

底部との間隔がダイヤモンド膜表面の起伏 $h$ として構成される。

次に、このダイヤモンド膜の成長過程を図2に示す。まず、最初の段階として、図2(a)に示すように、熱フィラメントCVD装置などに浸炭処理等の前処理を行った基材5をセットし、所定の条件の温度、  
5 圧力、雰囲気により、基材5表面にダイヤモンドの核1を生成させる。この核1は単結晶ダイヤモンドあるいは単結晶ダイヤモンドが凝集したものからなっており、これをそのまま同じ条件で成長させて、図2(b)に示すように、球状の集合体3を形成させる。球状の集合体3はダイヤモンドの結晶粒子2が集まったものである。

10 そして、図2(c)に示すように、集合体3を形成するダイヤモンド結晶粒子2を成長させると、主に基材5表面と垂直方向に成長し、それとともに基材5表面と平行方向にも成長する。すなわち結晶粒子は放射状に成長する。この成長を継続させて、図2(d)に示すように、集合体3同士が結合し所定の厚みのダイヤモンド膜6となるまで行う。  
15 最終的にダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子2の平均粒径は $1.5\mu\text{m}$ 以下となり、工具として使用する場合に耐摩耗性の高いダイヤモンド膜が得られる。

この成長過程において、ダイヤモンド結晶粒子2（二次粒子）は、  
100nmオーダーの微細ダイヤモンド（一次粒子）の集まりから構成される。この結晶粒子が微細ダイヤモンドの集まりから構成されることは図7の写真からわかる。図7(a)、(b)は、本発明により得られたダイヤモンド膜の断面を示す顕微鏡写真である。さらに、ダイヤモンド結晶粒子2が集まって、三次粒子である数 $\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 程度の直径を持つ集合体3となり、集合体3が相互につながって所定の厚  
25 みのダイヤモンド膜となる。

集合体3の数は核発生密度の数に比例すると前記成膜モデルから考

えられる。核発生密度が小さい場合は、集合体 3 が隣の集合体に成長を阻害されるまで大きくなるので、集合体は大きくなる。しかしながら、核発生密度が高くなると集合体 3 は小さくなり、1 つの集合体 3 を構成するダイヤモンド結晶粒子 2 の数も後述するように減少する。

- 5 また、集合体 3 の間に生じる溝 4 が浅くなり、集合体を識別しにくくなる。その結果、本発明では、図 6(d)に示すように、ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子 2 の平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  以下と微細に形成される。

- 上述のようにして成長したダイヤモンド膜や比較例により得られた  
10 ダイヤモンド膜を顕微鏡写真に基づいてより詳しく説明する。図 5(a)、(b)および図 6(c)は A F M (原子間力顕微鏡)で撮影したダイヤモンドの表面の凹凸状態を示す顕微鏡写真である。A F M (原子間力顕微鏡)とはプローブを試料表面に近接させたときにプローブと試料表面の間に作用する原子間力を一定に保ちながら、プローブを操作す  
15 ることにより試料表面の凹凸を画像化する顕微鏡である。A F M は、S E M や触針式面粗さ計あるいは光干渉型 3 次元面粗さ計では高低差を把握できないような、非常に微細な組織の凹凸を高精度に測定することができる。

- 図 5(a)、(b)の写真はいずれも本発明で得られた 2 種類のダイヤモンド膜を示している。写真中、白い部分が高く、灰色から黒に近づくにつれて低くなっていることを表している。図 5(a)では、微細な粒子が集合して球状のダイヤモンド集合体を形成している。これは図 2(b)~(c)に模式的に示した状態とよく似ている。

- 図 5(b)は、本発明で得られた別のダイヤモンド膜の表面状態である。  
25 この写真は、図 5(a)に比較すると、全体がぼやけて見えるが、これは凹凸が殆どない平滑なダイヤモンド膜であることを示している。

そして、中央部に斜めに走る溝は、成膜前に基材を研削した時に生じた研削痕である。一般に、平坦なダイヤモンド膜の場合、切削時に工具が被削材へ食い付きにくい。そこで、基材の研削痕を大きくしたり、浸炭処理した後でダイヤモンド膜を被覆する前に塗布するダイヤモンドの密度を制御することにより、ダイヤモンド被覆の後も凹凸が残るので食い付きのよい工具を製造できる。基材を研磨した場合には、ダイヤモンド膜も鏡面になり食い付きが悪い。

一方、図 6(c)は、比較例である粗粒ダイヤモンド膜の写真である。この比較例では、図 3 に示すように核が発生してその核が柱状晶として長さ方向と、横方向に成長し、隣り合う柱状晶が相互につながってやがてダイヤモンド膜を形成した例である。従って、よく成長している角ばったダイヤモンド結晶の粒子を観察できる。なお、写真の右側にあるスケールは、高低差を色の濃さで表現したもので、特定の部分と他の部分の色の濃淡を比較することにより起伏の高低差を把握することができる。

なお、図 5(a)および図 6(c)は、後述する実施例 7 で作製した試験品 35 および 36 を観察したものである。また、図 5(b)は、後述する実施例 1 の浸炭処理済の通常の超硬合金基材の上に、圧力 1.3 kPa でダイヤモンドを合成したものである。

また、図 6(d)は、本発明方法により得られたダイヤモンド膜の表面状態を示す SEM の写真である。この写真中には平均粒径が 1.5  $\mu\text{m}$  以下のダイヤモンド結晶粒子を観察することができる。平均粒径の下限は、一次粒子である微細ダイヤモンドの粒径の大きさである。この写真は、後述する実施例 7 で作製した試験品 35 のダイヤモンド膜を示している。

図 7(a)、(b)は、本発明により得られたダイヤモンド膜の断面を示

す顕微鏡写真である。この写真は、ダイヤモンド膜を基材と共に切断しその表面を研磨したのち、水素プラズマ中でエッチングし、SEMで観察したものである。上記エッチングの一般的な条件は、マイクロ波CVD装置で600～1000℃、0.13～13kPaの水素雰囲気で処理する。この図7のものは、870℃、13kPaで30分間エッチングしたものである。図7(a)は基材から1μmの、また(b)は基材から6μmの位置におけるダイヤモンド膜の断面を示している。(a)より(b)の方が大きな杉の葉状の柱状晶が集合している状態を示している。図8は、特許文献2のダイヤモンド膜の断面を図7と同じ方法で処理しSEM観察した比較例の顕微鏡写真である。多層構造の境界面が黒く現れている。なお、図7(a)及び(b)は、後述する実施例7の試験品34で、図8のものは実施例6の試験品24のものである。

以上の観察結果から本発明におけるダイヤモンド膜は、ダイヤモンド結晶の成長に特色があることが解る。本発明では、単結晶ダイヤモンドあるいは複数個の単結晶ダイヤモンドが集合したものからなる核を発生させ、成膜の初期段階においてこの核を成長させて多結晶のダイヤモンド球状集合体を形成させている。これをさらに成長させると多結晶ダイヤモンドの結晶粒子が成長することで、集合体も成長し、隣り合った集合体は結合して膜状になっていく。

上記のような成長状態は、以下のようなダイヤモンド膜の成長機構に基づくものと推定される。図 7(a)、(b)からも明らかなように、それぞれの微細ダイヤモンドは、ダイヤモンド膜の成長方向に細長く成長し、その長径又は長さが  $0.01 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  程度の長さに成長すると、成長が止まり、その先に新しくダイヤモンドが成長を開始する。この状態を、微細ダイヤモンドの短径に置き換えると、短径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.1 \mu\text{m}$  以下まで成長すると微細ダイヤモンドの成長が

止まり、次の新しい微細ダイヤモンドが成長を開始する。このことから、アスペクト比(長径/短径)が 2~20 となる微細ダイヤモンドが形成されていることがわかる。

そしてこれらの細くて短い柱状晶が杉の葉状に寄り集まってダイヤモンド結晶粒子を形成し、それが集まってダイヤモンドの集合体を構成するものと考えられる。このような特殊なダイヤモンド膜は、特にダイヤモンド膜形成時の雰囲気圧力に大きく依存する。特に 0.13~6.5kPa の圧力範囲で本発明のダイヤモンド膜を得ることができる。

ダイヤモンド膜の表面を図 5(a)や図 6(d)を参照して微視的に見ると、多数のダイヤモンド結晶粒子が存在している。これらのダイヤモンド結晶粒子の境界部すなわち結晶粒界には微細な溝が存在している。ダイヤモンド膜の表面は、多数のダイヤモンド結晶粒子で構成された集合体と、その集合体の境目となる細く黒く見える筋により形成される。

図 1 の基材 5 の表面に存在する集合体 3 は、緩やかな凹凸を描くように起伏  $h$  を形成することが望ましい。この起伏  $h$  は、平均表面粗さ  $R_a$  と概略比例する関係にある。この起伏の大きさを 50 nm 以上 900 nm 以下とすることで、単なる平滑な表面のダイヤモンド膜とは異なり、被加工物への食い付きが良くなり、加工中のビビリや工具の逃げが生じなくなる。このような効果をより向上させるとともに加工面粗さや耐溶着性、セミドライ切削における切削液の保持力などを向上させる観点から、起伏  $h$  は、50 nm 以上 700 nm 以下とするのがより好ましい。

なお、核生成密度を高くして起伏を小さくするために、浸炭処理をした後でダイヤモンド膜 6 の被覆を行う前に基材 5 上に平均粒径が 500 Å 以下のダイヤモンドを塗布しておくといよい。塗布の量としては、

例えばダイヤモンドの数を  $2 \times 10^4$  個/mm<sup>2</sup> 以上としておくことが望ましい。ダイヤモンドの数と集合体の数は実質的に対応するので、集合体の数を多くすることで、集合体の成長量が少なくてもお互いが結合してダイヤモンド膜を形成することが可能になる。よって、ダイヤモンド結晶粒子が小さく、薄いダイヤモンド膜を得ることができる。また、集合体の数を制御することにより、上記の起伏の大きさを容易に制御することが可能になる。また、用途によっては、基材の研削痕を用いて食い付きをよくすることもできる。この起伏  $h$  は AFM によって正確に測定することができる。

図 9、図 10 は、本発明で得られるダイヤモンド膜のラマンスペクトルの代表例である。図 9、図 10 において、横軸は Raman Shift (cm<sup>-1</sup>) を、縦軸は強度を示す。ベースラインに対して  $1330 \text{ cm}^{-1}$  にあるダイヤモンドのピーク高さ  $D$  と  $1550 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$  にあるグラファイトと不定形炭素のピークのうち最も高い部分の高さを  $G$  とし、この比である  $D/G$  が  $0.5 \sim 5$  の範囲であることが望ましい。 $0.5$  未満であると、ダイヤモンド結合が少なすぎて耐摩耗性が低下し、 $5$  を超えるとダイヤモンド結合が多すぎて、膜の靱性が低下する。図 9 では、 $D/G$  の値が、 $0.78$  になっていることを示している。また、図 10 では、 $1.43$  になることを示している。なお、図 9、図 10 は、後述する実施例 7 の試験品 37 と 35 のものである。

#### (実施例 1)

本発明の構成要件である多結晶ダイヤモンド集合体 3 の生成条件を確認するため、基材として 5 質量% Co の超硬合金の短冊 ( $10 \times 10 \times 1 \text{ t (mm)}$ ) を製作し、これへの成膜実験を行った。この基材に浸炭処理を行ったものと、未処理のものを準備した。浸炭処理は、熱フィラメント CVD 装置に基材をセットし、1 体積% メタン-水素

## 23

混合ガス雰囲気、圧力 13.0 kPa、雰囲気温度 900℃で6時間浸炭させた。浸炭処理した基材の飽和磁化は  $97.5 \sim 98.5 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  であったが、浸炭処理していない基材では  $80 \sim 83 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  であった。

- 5 次に、これらの基材に成膜圧力(合成圧力)を 1.3 kPa、3.9 kPa、6.5 kPa、9.8 kPa および 13 kPa の5種類で膜厚  $10 \mu\text{m}$  のダイヤモンド膜を形成させ、多結晶ダイヤモンド集合体の形成の有無を確認した。成膜時の基材温度は 850℃である。この結果を、表1に示す。浸炭処理していないものは、合成圧力に関係なく
- 10 くダイヤモンド集合体は形成されなかった。また、ダイヤモンド形成圧力が 9.8 kPa 以上の高い圧力領域では、例えば浸炭した基材でも、ダイヤモンド集合体を形成しなかった。このようにしてダイヤモンド集合体を形成したダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は、 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の範囲にあり、平均表面粗さは  $R_a 0.07 \sim 0.15 \mu\text{m}$  であった。
- 15 なお、5質量%Coのうち、0.5質量%をCrに置換した組成のものを結合相とした超硬合金を前記の条件で浸炭処理し、1.3 kPaでダイヤモンド膜を形成させたところ、多結晶ダイヤモンド集合体が形成されていた。この場合も、他のダイヤモンド集合体を形成したものと同様、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は、 $1.3 \mu\text{m}$  であり、平均
- 20 表面粗さは  $0.1 \mu\text{m}$  であった。飽和磁化の値は、 $94 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  であり良好な被覆膜を得ることができた。

表 1

基材の 前処理	合 成 圧 力 (k P a)				
	1 . 3	3 . 9	6 . 5	9 . 8	1 3 . 0
浸炭処理	○	○	○	×	×
未 処 理	×	×	×	×	×

○：多結晶ダイヤモンド集合体を形成したもの

×：多結晶ダイヤモンド集合体を形成しなかったもの

## 5 (実施例 2)

ダイヤモンド膜の表面の起伏  $h$  (図 1 参照) の大きさによる性能の差を確認するため、直径 8 mm のエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材として 5 質量% Co の超硬合金を使用し、この基材を熱フィラメント CVD 装置にセットし、1 体積% メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力 13.0 kPa、処理温度 900℃ で 6 時間浸炭させた。この後、ダイヤモンド膜が膜厚 20  $\mu\text{m}$  となるよう成膜を実施した。ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は全て 1.0 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  の範囲にあった。ダイヤモンド粒子の結晶粒界は溝を形成していた。

15 ダイヤモンド膜の被覆は、熱フィラメント CVD 装置により、水素流量 1700 sccm、メタン流量 45 sccm、圧力 3.9 kPa、フィラメント温度 2120℃、基材温度 760℃ にして行った。水素含有量は 1.5 at% (原子%) になるようにし、基材にダイヤモンドを塗布する量を変化させて核生成密度を変化させた。このようにして、  
20 ダイヤモンド結晶粒子の径と起伏  $h$  の大きさの異なるダイヤモンド膜が形成された 6 種類のエンドミルを製作し、ハイシリコンアルミニウム合金 (Al-12 質量% Si) の切削加工試験を行った。切削条件は、以下のものとした。

25

切削速度 (V) : 400 m/min

回転数 (N) : 15923 rpm

送り速度 (F) : 1275 mm/min

一刃当たりの送り量 (f) : 0.04 mm/rev

5 径方向切込深さ (Rd) : 0.05 mm

軸方向切込深さ (Ad) : 18 mm

切削液 : 水溶性エマルジョン

上記の条件で切削加工試験を行った結果を表2に示す。

表2

10

試験品 No.	膜平均粗さ Ra ( $\mu$ m)	起伏 h (nm)	加工面粗さ Rmax ( $\mu$ m)	寿命
1 (比較例)	0.005	30	7.85	3 km 以上
2 (本発明)	0.01	50	3.21	3 km 以上
3 (本発明)	0.07	300	1.71	3 km 以上
4 (本発明)	0.18	900	3.51	3 km 以上
5 (比較例)	0.28	1200	8.20	3 km 以上
6 (比較例)	0.35	1500	11.55	3 km 以上

上記の結果からわかるように、平均表面粗さが0.01~0.2  $\mu$ mの範囲にあるとき、起伏hが50~900 nmの範囲にあり、加工面粗さが優れているのに対し、平均表面粗さが0.005  $\mu$ mと小さく、

15 起伏hが小さすぎると加工中にビビリが発生し、加工面粗さが低下した。また、表面粗さが0.2  $\mu$ mを超え、起伏hが大きいものについても、工具表面の凹凸が大きくなったことにより加工面粗さが低下した。また、試験品4のものについて膜になる前に成膜装置から取り出してダイヤモンド集合体の数を数えた結果、その数は、 $5 \times 10^4$

20 個/mm<sup>2</sup>であった。この数は、成膜後のダイヤモンド集合体の数とも誤差範囲で一致していた。

## (実施例3)

ダイヤモンド膜表面のRMSによる性能の差を確認するため、直径8mmのエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材として5質量%Coの超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この後、ダイヤモンド膜が膜厚20μmとなるよう成膜を実施した。

ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の平均粒径は全て0.7~1.0μmとなっていた。ダイヤモンド膜6の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700sccm、メタン流量45sccm、圧力3.9kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。水素含有量は1.5at%になるように設定し、ダイヤモンドの塗布密度を変えることにより、RMSの異なるダイヤモンド膜が形成された6種類のエンドミルを製作し、ハイシリコンアルミニウム合金(A1-12質量%Si)の切削加工試験を行った。切削条件は、実施例2と同じもので行い、その結果を表3に示す。

表3

試験品 No.	膜平均粗さ Ra(μm)	RMS (nm)	起伏h (nm)	加工面粗さ Rmax(μm)	寿命
7(本発明)	0.01	10	61	3.13	3km以上
8(本発明)	0.01	15	62	2.80	3km以上
9(本発明)	0.13	100	540	1.80	3km以上
10(本発明)	0.18	200	892	2.95	3km以上
11(本発明)	0.19	300	897	3.45	3km以上

上記の結果からわかるように、平均表面粗さが本発明の範囲であり、起伏hが50~900nmの範囲内であっても、RMSが10nmの

ように小さくなったり起伏が300nmのように大きくなると加工面粗さが粗くなる傾向が見られ、15～200nmとするのがより好ましい結果となった。また、ダイヤモンド膜の光沢もRMSが15～200nmのものがより優れていた。

#### 5 (実施例4)

ダイヤモンド膜に含まれる水素含有量の違いによる性能の差を確認するため、直径8mmのエンドミルを製作し、性能評価を行った。基材として5質量%Coの超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この浸炭処理は、被覆される面の外縁から表面に沿って5mm以上離れたところまで行った。この後、ダイヤモンド膜が膜厚0.5μmとなるよう成膜を実施した。

ダイヤモンド膜の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700sccm、圧力3.9kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。水素含有量を変化させるためにメタン流量を90sccm（水素含有量：6.0at%）、70sccm（水素含有量：5.0at%）、40sccm（水素含有量：1.0at%）、20sccm（水素含有量：0.2at%）とした。

ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、成長表面のダイヤモンド結晶粒子の粒径は全て0.2～0.4μmとした。また、各試験品の平均表面粗さRaは0.16～0.18μmであったが、起伏hおよびRMSの値についてはナノメーターオーダーですべてのサンプルを統一することが困難であるため近似したものを製作し使用した。以上のように水素含有量の異なるダイヤモンド膜6が形成されたエンドミルにより、ハイシリコンアルミニウム合金（A1-12質

量% Si) の切削加工試験を行った。切削条件は、以下のものとした。

切削速度 (V) : 400 m/min

回転数 (N) : 15923 rpm

送り速度 (F) : 1275 mm/min

5 一刃当たりの送り量 (f) : 0.04 mm/rev

径方向切込深さ (Rd) : 0.05 mm

軸方向切込深さ (Ad) : 18 mm

切削液 : 水溶性エマルジョン

上記の条件で切削加工試験を行った結果を表4に示す。

10

表4

試験品 No.	水素含有量 (at%)	起伏 h (nm)	RMS (nm)	加工面粗さ Rmax (μm)	3 km加工後の状態
12(本発明)	0.2	683	99	3.8	1ヶ所チッピング発生
13(本発明)	1.0	670	88	2.5	問題なし
14(本発明)	5.0	674	95	2.8	問題なし
15(本発明)	6.0	665	85	3.3	膜に若干摩耗あり

上記の結果からわかるように、ダイヤモンド膜中の水素含有量が1  
 ~5 at% (原子比%) のものはチッピングおよび膜の摩耗において  
 15 優れた性能を示したのに対し、水素含有量が少なくなるとチッピング  
 が発生しやすくなり、また多すぎるとダイヤモンド膜の耐摩耗性が  
 低下するため摩耗が進行しやすかった。

(実施例5)

ドリル基材の表面層の結合相量を減らした組成とし、その層の厚み  
 20 の違いにより、ダイヤモンド膜の剥離や基材の破壊の状況を確認する  
 ため、直径0.8 mmのドリルを製作し、性能評価を行った。基材と  
 して5質量% Co の超硬合金を使用し、これを熱フィラメントCVD

装置にセットし、1体積%メタン-水素混合ガス雰囲気、圧力13.0 kPa、処理温度900℃で6時間浸炭させた。この処理により、ダイヤモンドが被覆される面の外縁から表面に沿って5mm以上離れたところまで浸炭させた。この後、基材5表面を硝酸で処理することにより結合相量を減らした層を形成させた。酸処理の時間の違いにより、結合相量が少ない組成とした層の厚みが異なる4種類の基材を準備し、これらの基材5上にダイヤモンド膜を20μmの厚みで形成した。また、基材表面を酸処理していない基材も用意し、同様にダイヤモンド膜を形成した。

10     ダイヤモンド膜の被覆は、熱フィラメントCVD装置により、水素流量1700 sccm、メタン流量45 sccm、圧力3.9 kPa、フィラメント温度2120℃、基材温度760℃にして行った。ダイヤモンド集合体はダイヤモンド膜を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の粒径は全て0.5~0.8μmとなっていた。平均表面粗さR  
15     aは0.14~0.15μmの範囲にあり、起伏hおよびRMSの値についてはナノメーターオーダーですべてのサンプルを統一することが困難であるため近似したものを製作し使用した。水素含有量は1.5at%になるように設定した。このようにして得られた5種類のドリルを用い、SiC仮焼結体の穴加工試験を行った。

20     切削条件を以下に示す。

回転数               : 9550 rpm  
送り速度             : 1.9 m/min  
加工深さ             : 1.6 mm

切削試験の結果を表5に示す。

30

表 5

試験品 No.	結合相が少ない部分の厚み ( $\mu\text{m}$ )	起伏 h (nm)	R M S (nm)	寿 命
16(本発明)	0	5 5 0	1 2 0	5 0 0 穴以上
17(本発明)	1 0	5 3 5	9 7	5 0 0 穴以上
18(本発明)	2 0	5 6 2	1 2 8	5 0 0 穴以上
19(本発明)	3 0	5 4 4	1 1 8	5 0 0 穴以上 (1ヶ所チッピング有り)
20(本発明)	4 0	5 4 0	1 1 4	5 0 0 穴以上 (3ヶ所チッピング有り)

基材表面に結合相量の少ない組成とした層を設けることにより、ダイヤモンド膜との接合力を向上させることが可能になるが、上記の結果からわかるように、結合相量の少ない組成の層の厚みが  $20\mu\text{m}$  以下のものは特に優れた性能を示すことが確認された。しかしながら、結合相量の少ない組成の層の厚みが  $30$  および  $40\mu\text{m}$  のものは基材強度低下によるチッピングが観察された。

#### 10 (実施例 6)

本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップ 11 の場合を説明する。図 11(a) はタップ 11 の概略正面図であり、図 11(b) と (c) は O を中心として回転するタップの 1 つの切刃の部分の一部断面図である。このタップ 11 は、超硬合金からなる基材 14 に、切刃部 12 を有している。

この切刃部 12 は、先端に形成されるネジ山が不完全形状の食い付き部 12a と、これに連続して形成される完全ねじ山形状の完全山部 12b とを有している。この切刃部 12 は、円周方向において螺旋状や直線状の工具溝 13 により分割されている。そして、研削された切刃部 12 には前述のダイヤモンド膜が被覆されている。ここでは、図 11(b) に示すようにすくい面と逃げ面の稜線で切刃を構成したタップと、図

11(c)に示すように切刃の稜線を削り落とし、チャンファ面 17 を形成したタップの両方を用意した。なお、一般のタップでは食い付き部 12a や完全山部 12b の断面は、図 11(b)に示すようにチャンファ面 17 (図 11(c)参照) のない形状となっている。

- 5      本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップと従来のダイヤモンド膜を被覆した従来のタップを製作し、性能評価の比較を行った。いずれも厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  のダイヤモンドを被覆し、M3 のネジ穴をあけるためのものである。本発明である試験品 21 ~ 23 と比較例である試験品 24、25 は、タップの正面図が図 11(a)に示す 4 枚刃であって、その一部断面が図 11(c)に示すチャンファ加工した基材 14 を用いた。比較例である試験品 26 は、正面図が図 11(a)で一部断面が図 11(b)に示す形状のチャンファのない基材 14 を用いた。

- 15      基材 14 の材料は 5 質量%Co の超硬合金である。試験品 21 ~ 25 は、図 11(b)のようにすくい面 15 の角度  $\beta$  を  $3^\circ$  とし、これに図 11(a)に示すようにチャンファ角  $\alpha$  が  $-20^\circ$  となるように切刃先端部 18 から逃げ部 16 にかけてチャンファ面 17 を形成した。チャンファ面 17 の面粗さ  $R_a$  は  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  になるよう仕上げ、図 11(c)に現れているチャンファ面 17 が示している幅を  $0.4\text{ mm}$  とした。また、試験品 26 は、M3 のタップですくい面 15 の角度  $\beta$  を  $-20^\circ$  とし、
- 20      チャンファ面を設けていない点が試験品 21 ~ 25 と異なる。

- 25      これらの基材 14 を前処理として浸炭処理を行った。条件は、基材 14 を熱フィラメント CVD 装置にセットして、10 体積%メタン-水素ガス雰囲気、圧力  $13\text{ kPa}$ 、処理温度  $900^\circ\text{C}$  で 6 時間浸炭させた。この浸炭は、ダイヤモンドが被覆される面において、基材表面の外縁から表面に沿って  $5\text{ mm}$  以上離れたところまで浸炭できるよう加熱した。試験品 23 は、浸炭後基材の超硬合金の結合層である

## 3 2

Co を表面から  $20\text{ }\mu\text{m}$  の深さに亘り硝酸により除去した。次に、超微粒多結晶ダイヤモンドを有機溶媒に分散させた溶液の中に試験品 21～26 の基材を浸漬し、超音波を照射して超微粒ダイヤモンドを基材に塗布した。

- 5      ダイヤモンド膜の成膜は試験品 24 を除き熱フィラメント CVD 装置により、表 6 に示す条件で行った。ダイヤモンド膜はダイヤモンド集合体を形成していて、ダイヤモンド結晶粒子の粒径は表 7 に示すとおりであった。被覆層の厚さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  に保つために、本発明の試験品 21～23 と比較例 25、26 は、膜厚が  $9\text{ }\mu\text{m}$  になると予想される時点で合成を中断し、実際の膜厚を測定した。その結果、いずれも  $8.5\text{ }\mu\text{m}$  以上の厚さがあり、完成品後の膜厚の  $10\text{ }\mu\text{m}$  に対して 70% 以上の厚さ範囲が単層で形成されていた。ダイヤモンド膜の断面には、成長を一時中断させた痕跡が残っていた。

- 15      試験品 24 は、特許文献 2 を再現したものである。浸炭処理を行わずサンドブラストにより表面の処理を行った。また試験品 24 は、熱フィラメント CVD 装置の代わりにマイクロ波装置を使用してダイヤモンドを被覆した。ダイヤモンドの核を付着させる工程と核を成長させる工程とで異なる条件とし、この条件を繰り返すことで成膜した。具体的には表 6 の試験品 24 の上段が核を付着させる工程の条件で、  
20      下段の条件が核を成長させる工程の条件である。核を成長させる工程は、結晶粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下になるよう処理時間を定めた。その結果、10 層で結晶粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下のダイヤモンド膜を成膜でき、本発明のような集合体からなるダイヤモンドを形成させなかったので起伏は存在しなかった。この試料の断面を研磨して水素プラズマエッチして  
25      得られた写真が図 8 である。

3 3

表 6

試験品 No.	成膜圧力 (kPa)	成膜ガス (sccm)		成膜温度 (℃)	
		水素流量	メタン流量	フィラメント	基材
21(本発明)	3.9	1700	20	2120	760
22(本発明)	3.9	1700	45	2120	760
23(本発明)	3.9	1700	45	2120	760
24(比較例)	1	500	100	マイクロ波	800
	3.9	500	10	マイクロ波	850
25(比較例)	13.3	1000	12	2150	760
26(比較例)	13.3	1000	12	2150	760

成膜後のダイヤモンド膜の状態を表 7 に示す。試験品 21～23 の  
 5 平均表面粗さ  $R_a$  は、 $0.16 \sim 0.18 \mu m$  の範囲にあった。その  
 他の試験品は、 $0.01 \mu m$  より小さかった。

表 7

試験品 No.	起伏 (nm)	粒径 ( $\mu m$ )	水素量 (at%)	RMS (nm)	切削 抵抗 (N)	剥離数 (個)	溶着 厚さ ( $\mu m$ )
21(本発明)	680	0.5～0.8	0.2	97	6	1	0
22(本発明)	670	0.5～0.8	1.5	95	6	0	0
23(本発明)	690	0.5～0.8	1.5	101	6	0	0
24(比較例)	なし	0.5～0.8	0	120	9	3	0
25(比較例)	なし	10～12	0	396	10	4	1
26(比較例)	なし	10～12	0	405	16	8	5

10

これらのタップを用い、表面を非研磨の状態で MMC (A1-30  
 質量% SiC) に形成した穴の加工を行い、加工数は、700 穴とし  
 た。評価項目は、溶着の厚み、切削抵抗、ダイヤモンド膜の剥離数の  
 3 点とした。溶着の厚みは、切刃の食い付き部のすくい面の 1ヶ所を  
 15 測定した。切削抵抗は、1 穴目から 5 穴目までの加工時の Y 軸(回転

方向) 方向の切削抵抗を測定しその平均値とした。剥離数とあるのは、上記の穴あけテストの後、1本のタップに現れた剥離箇所の数のことである。

その結果を表7に示す。本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップは、溶着が極めて少なく、ダイヤモンド膜の剥離も少なかった。特に水素含有量を1.5at%と多くした試験品22と浸炭処理の後に硝酸で酸処理して基材表面を傾斜組成とした試験品23には剥離が見られなかった。また、切削抵抗も小さく表面の微小な起伏により食い付きが良いことが分かる。これに対し、比較例である試験品24はダイヤモンド膜表面は最も平滑な膜であるが、滑りやすく食い付き難いため切削抵抗が高くなる傾向が見られた。また、ダイヤモンド膜を構成するダイヤモンドの粒径が大きい試験品25および26は溶着が発生し、ダイヤモンド膜の剥離も発生した。さらにダイヤモンド膜の表面粗さが粗く切削抵抗も大きくなった。

以下タップの実施例についてまとめる。本発明のダイヤモンド膜を被覆したタップにおいては、図11(c)に示すようにネガ角のチャンファ面を形成することが好ましい。このような形状とすることで、軟質金属の溶着が防止されて構成刃先の形成を防止できる。同時に、切粉が細かく分断されて噛み込みが少なくなるばかりでなく、溶着が発生した場合においても溶着金属が自然に除去されやすくなる。加工が完了した後逆回転させて加工物からタップを抜く作業が必要であるが、チャンファ面を形成していると、この時に溶着が容易に除去される。チャンファ面は、食い付き部12aに形成するのが効果的であるが、完全山部12bにも同時に形成するのが好ましい。なお、チャンファ角は、 $-60^{\circ}$ 以上 $-15^{\circ}$ 以下の範囲が望ましい。

(実施例7)

## 3 5

4 質量% Co-WC の組成をもつ超硬合金製のチップ(型番 S E G N 1  
2 0 3 0 8)を製作した。次に、熱フィラメント C V D 装置に上記の  
チップをセットし、10 体積%メタン-水素混合ガスの雰囲気、圧  
力 6 . 5 k P a、処理温度 8 5 0 °C で 6 時間浸炭処理した。そして、  
5 チップ表層部に結合相量が少ない組成となる部分が形成されるように、  
得られたチップを 8 % の硝酸液に浸漬し、チップ表層部において超硬  
合金中の結合相を除去した後よく洗浄、乾燥した。

次に、チップに超微粒ダイヤモンドを塗布した。4 ~ 6 n m の粒径  
を有する多結晶ダイヤモンド粉末 0 . 0 0 2 g をイソプロピルアルコ  
10 ール 1 0 0 c c に分散させた。この液の中にチップを浸漬し、10 分  
間超音波をかけて多結晶ダイヤモンドを塗布した。次に、メタン濃度  
2 体積%、フィラメント温度 2 0 5 0 °C、基材温度 8 5 0 °C、圧力は  
表 8 に示す条件とし、フィラメントとチップとの間隔を 5 m m に設定  
し、ダイヤモンドを被覆した。ダイヤモンドの厚さは、試験品 30 ~  
15 36 のものは 1 0 μ m、試験品 37 は 2 μ m であった。チップは、表 8  
の丸印の工程を経て製造され、丸印のない工程は省略された。ただし、  
成膜は試験品 31 ~ 36 は膜厚が 9 μ m、試験品 37 は膜厚が 1 . 5 μ m に  
達すると予想される時点で停止して実際の膜厚を測定し、不足分を追  
加して成膜した。成膜を一時停止した部分の断面にはその痕跡が境界  
20 面として残っていた。また、試験品の平均表面粗さ R a も測定した。  
その結果も併せて表 8 に示す。さらに、試験品 34 を用いて、X 線回  
折、硬度および平均表面粗さも測定した。X 線回折の強度比  
 $I_{220}/I_1$  ( $I_{220}$  は、ダイヤモンド結晶面 (220) のピーク強度、 $I_1$  は、ダイ  
ヤモンド結晶面 (111)、(220)、(311)、(400) 及び (331) のピーク強度  
25 の合計) は、0 . 8 であった。また硬度は 7 5 0 0 k g f / m m <sup>2</sup> であ  
った。併せて、本発明による試験品の一例として、試験品 34 の断面

の状態を図 7(a)、(b)に示す。

表 8

試験品 No.	浸炭	酸処理	ダイヤ 塗布	ダイヤ被覆時の圧力 (kPa)				表面粗さ Ra ( $\mu\text{m}$ )
				0.5	1.3	3.9	13	
30(比較例)		○	○	○				0.5
31(本発明)	○		○		○			0.06
32(比較例)	○	○					○	0.9
33(本発明)	○	○	○	○				0.02
34(本発明)	○	○	○		○			0.05
35(本発明)	○	○	○			○		0.05
36(比較例)	○	○	○				○	0.5
37(本発明)	○	○	○			○		0.04

- 5      このようにして得られたダイヤモンド膜を調べたところ試験品 30  
 のものは浸炭処理をしていないことから実用に耐えられる程度の膜の  
 剥離強度がなかった。また試験品 32 と 36 は、被覆時の圧力が高くダ  
 イヤモンド膜の表面において平均粒子径が  $1.5\mu\text{m}$  を超えていて本  
 発明の範囲外である。その他のものは、 $1.5\mu\text{m}$  以下の微細な平均  
 10   粒子径を持つものであった。

- 15    以上のようにして製作したチップを使って切削試験を行った。被削  
 材はハイシリコンアルミニウム (Al-18質量%Si) を使用し、  
 切削条件は切削速度  $V=800\text{m/min}$ 、送り  $F=0.1\text{mm/rev}$ 、切り込み量  $d=0.5\text{mm}$  とし水性エマルジョン切削液を使用  
 して行った。なお、切削長さを  $3000\text{m}$  とした。その結果、本発明  
 の試験品 33、34、35 及び 37 は寿命が長く、被削材の表面仕上げ状態  
 も優れていた。本発明の試験品 31 は前記の試験品と比較すると逃げ  
 面で 1 か所小さな剥離が観察されたが十分に使用できるレベルであっ  
 た。

## (実施例 8)

ここでは、5.5質量%Co-WCの組成を持つ超硬合金製の研磨された基材の上に、実施例7で作製した試験品No.30~37と同じ条件でダイヤモンドを成膜し、試験品No.を40~47とした。具体的には試験品No.30と試験品No.40、試験品No.31と試験品No.41が同じ条件で製作した試験品であり、以下同様である。工具の形状は、図12に示すIC、LSIパッケージ加工用工具である。図12は、IC、LSIパッケージ加工用工具による加工工程での動作と機能を説明する断面図であり、矢印は動作方向を示す。パッケージには通常多数の OUTERリードが狭い間隔で並んでいるので、切断時に OUTERリードが曲がったりすると OUTERリード同士が接触したり、実装できなくなることにより不良品となる。したがって、OUTERリードの曲がりとは極力小さくしなければならない。

IC、LSIパッケージ加工用工具を構成する曲げ加工用ダイ21、曲げ・カットパンチ22およびカットダイ23の動作を説明する。図12(a)は、パッケージ30が曲げ加工用ダイ21の上に載置された状態を示している。OUTERリード31は、曲げ加工用ダイ21の上を通りぬけてカットダイ23の上にまで達している。

図12(b)は、曲げ・カットパンチ22が矢印の方向に下降して OUTERリードを曲げ加工用ダイ21に押し付けて曲げている状態を示している。このとき OUTERリードを被覆している半田32と曲げ加工用ダイ21、曲げ・カットパンチ22が強く接触し、工具への半田付着の原因となる。

図12(c)は、OUTERリードの余分なところを切断している状態を示している。すなわち、曲げ・カットパンチ22が OUTERリード31を押さえたままの状態、カットダイ23が矢印の方向に上昇して

きて、曲げ・カットパンチ 22 との間に生じるせん断によりアウターリード 31 の余分なところを切断している。この過程でも、半田が工具へ付着する。

これらのパンチ・ダイを用い、鉛フリー半田が被覆されたアウター  
5 リードの曲げおよび切断加工を図 12 に示す工程で行った。試験品 43、  
44、45 および 47 からなる IC、LSI パッケージ加工用工具への半田の  
付着はなく 100 万回の加工ができた。また、試験品 41 は 100 万  
回の加工で、微小なダイヤモンドの剥離が発生したが十分に使える程  
度であった。比較例である試験品 40 は、実用に耐えられる剥離強度  
10 がなく、試験品 42 および 46 からなる IC、LSI パッケージ加工用工具  
は 30 万回の加工で半田が溶着した。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、アルミニウム合金やマグネシウム合金などの難切削性で  
15 かつ加工面粗さが小さいことが要求される分野、ガラスエポキシ樹脂  
への穴開けなど切れ刃として鋭利な切刃が要求される分野に適用でき  
る。さらには、アルミナや炭化珪素、窒化珪素などのセラミックの切  
削加工などの用途にも適用できる。また、IC、LSI パッケージ加  
工用工具としても使用できる。

## 請求の範囲

1. 基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具であって、

5 前記基材が超硬合金またはサーメットであり、

前記ダイヤモンド膜の成長表面を構成するダイヤモンド結晶粒子の平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  以下であり、

前記ダイヤモンド膜の厚さが  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下であり、

前記ダイヤモンド膜の平均表面粗さが  $R_a$  で  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.$

10  $2 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするダイヤモンド膜被覆工具。

2. 前記ダイヤモンド結晶粒子は微細ダイヤモンドが集合して形成され、

前記ダイヤモンド膜の断面において、微細ダイヤモンドがダイヤモンド膜の成長方向に細長く配列し、かつその短径が  $0.001 \mu\text{m}$  以

15 上  $0.1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド膜被覆工具。

3. 前記微細ダイヤモンドのアスペクト比が2以上20以下であることを特徴とする請求項2記載のダイヤモンド膜被覆工具。

4. 前記微細ダイヤモンドの少なくとも一部が、杉の葉状に形成  
20 されていることを特徴とする請求項2記載のダイヤモンド膜被覆工具。

5. 前記ダイヤモンド膜をラマン分光分析して得られたダイヤモンドのピークの高さDとグラファイトまたは不定形炭素のピーク高さGの関係が、 $5 \geq D/G \geq 0.5$ であることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド膜被覆工具。

25 6. 前記ダイヤモンド膜をX線回折測定した際のダイヤモンド結晶面(220)のピーク強度  $I_{220}$  とダイヤモンド結晶面(111)、

(220)、(311)、(400)および(331)のピーク強度の合計  $I_t$  との比  $I_{220}/I_t$  が 0.6 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

7. 前記ダイヤモンド膜の水素含有量は、原子比で 1% 以上 5% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

8. 前記ダイヤモンドの膜の断面構造において基材から膜厚の 70% までが単層の被覆膜であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

9. 前記基材として 0.1 質量% 以上 6 質量% 以下の Co を含有する超硬合金を用いることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

10. 前記基材の飽和磁化の値が  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3/g)$  以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3/g)$  以下の値であることを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

11. 前記 Co の一部を Cr で置換した基材の飽和磁化の値が  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93 (G \cdot cm^3/g)$  以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} (G \cdot cm^3/g)$  以下の値であることを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

12. 前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5 mm 以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件 A を満たすことを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

A:  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$

4 1

( $G \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$  ( $G \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) 以下

1 3. 基材の Co の一部が Cr で置換され、

前記ダイヤモンド膜が基材表面に部分的に被覆され、

5     ダイヤモンド膜の外縁から基材表面に沿って 5 mm 以上離れた部分の基材における飽和磁化の値が下記要件 B を満たすことを特徴とする請求項 9 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

B :  $\{1900 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\} \times 0.93$  ( $G \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) 以上、 $\{2023 \times (\text{合金中の結合相の割合 (質量\%)}) / 100\}$  ( $G \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) 以下の値、

1 4. 前記ダイヤモンド膜の表面を原子間力顕微鏡で測定した凹凸の RMS (二乗平均値) が 15 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

1 5. 前記基材表面付近の結合相量は、前記基材内部の結合相量より少なくなる組成をなし、前記結合相量の少ない組成の部分の深さは 1  $\mu\text{m}$  以上 20  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

1 6. 前記ダイヤモンド膜が気相合成されたままのダイヤモンド膜であることを特徴とする請求項 1 記載のダイヤモンド膜被覆工具。

20     1 7. 基材の表面にダイヤモンドの膜が被覆されたダイヤモンド膜被覆工具の製造方法であって、

前記基材として工具形状をした超硬合金又はサーメットを準備し、  
前記基材を浸炭処理した後、

水素と炭化水素の混合ガス中、圧力 0.13 ~ 6.5 kPa の雰囲気  
25     気で基材にダイヤモンド膜を被覆することを特徴とするダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

## 42

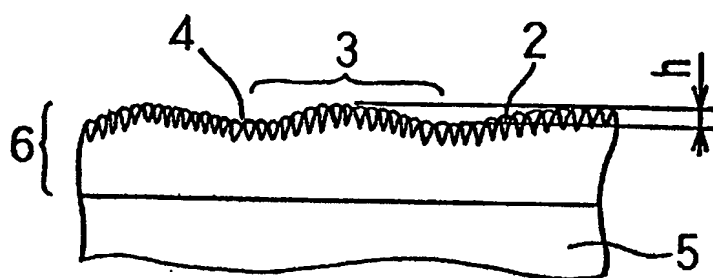
18. 前記浸炭処理した後に、前記基材表面に平均粒径が500 Å (50 nm) 以下のダイヤモンドを塗布することを特徴とする請求項17に記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

19. 前記塗布するダイヤモンドは、多結晶ダイヤモンドであることを特徴とする請求項18に記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

20. 前記浸炭処理と前記ダイヤモンド塗布の間に、前記基材表面の酸処理を行って結合相金属の一部を除去することを特徴とする請求項17に記載のダイヤモンド膜被覆工具の製造方法。

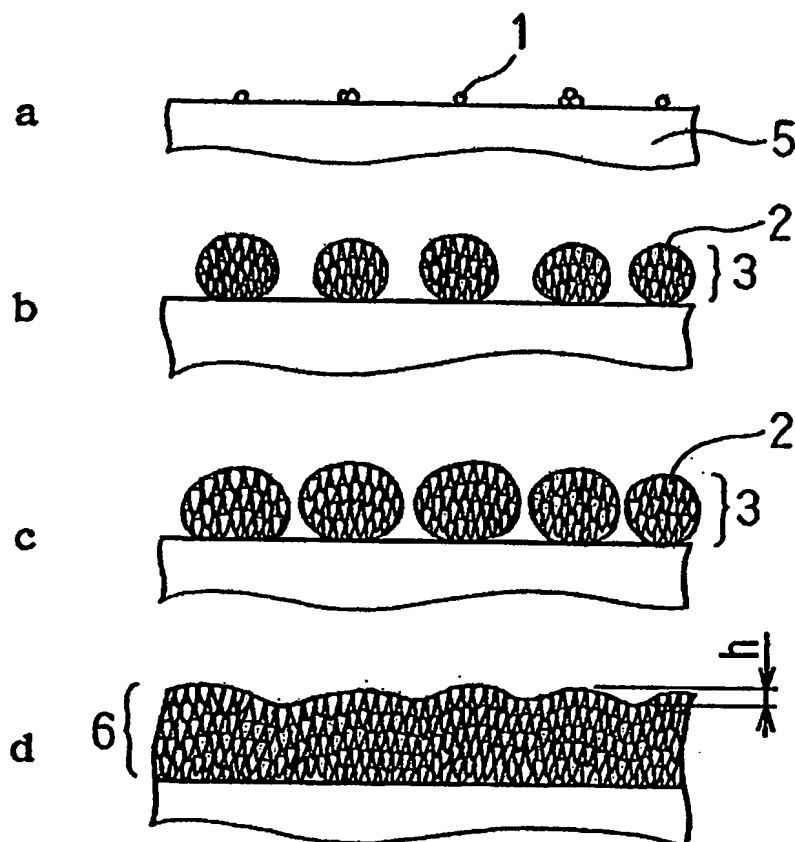
1 / 12

第1図



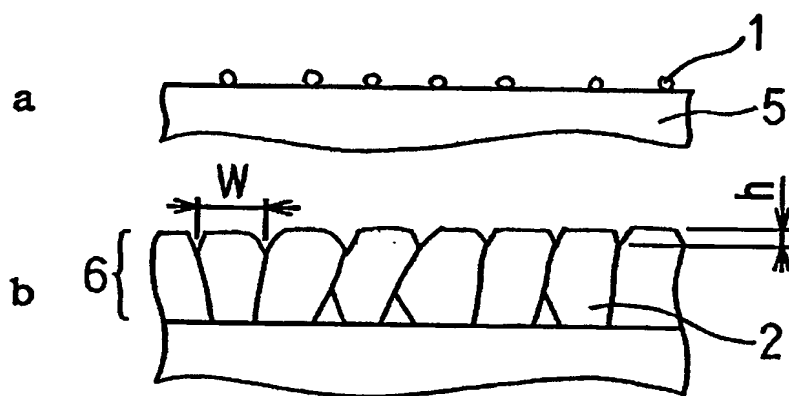
2 / 1 2

第2図



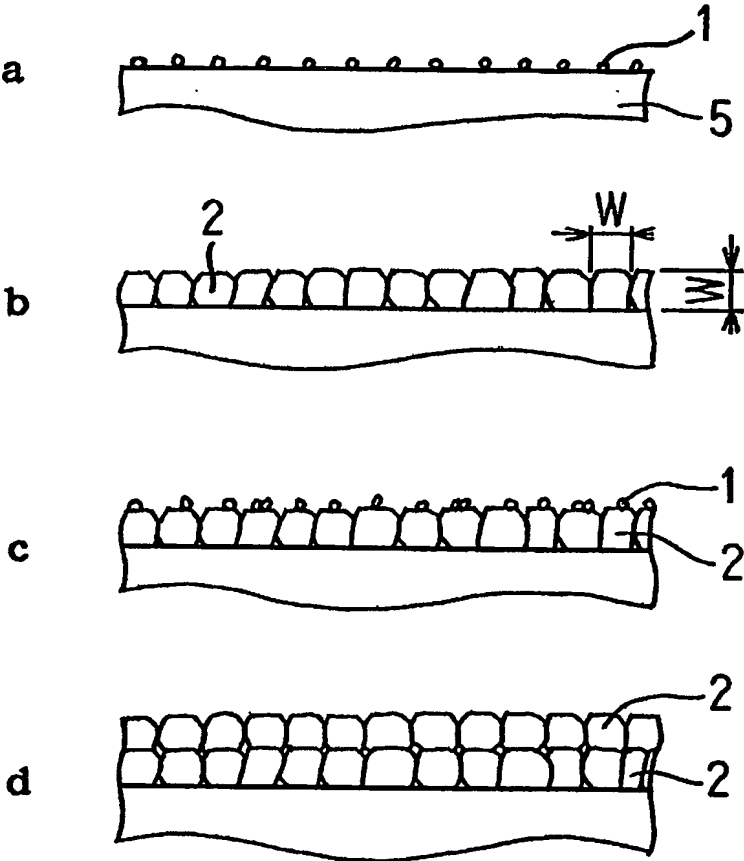
3 / 1 2

第3図



4 / 1 2

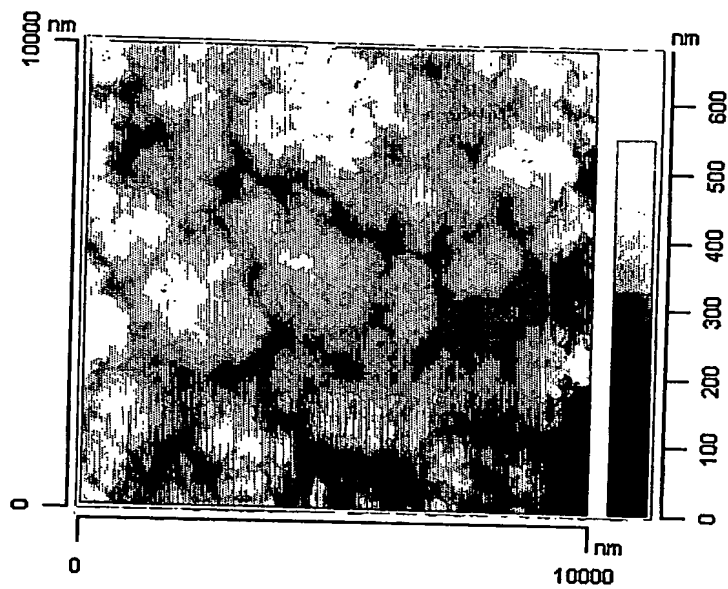
第4図



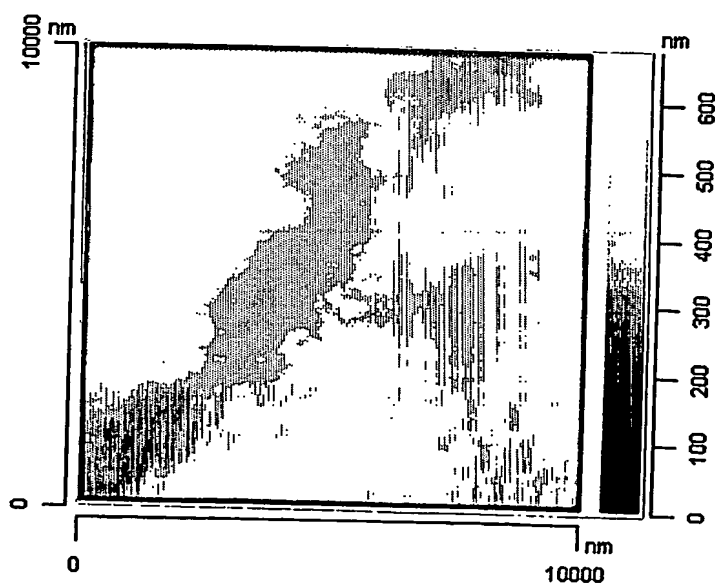
5 / 1 2

第5図

a



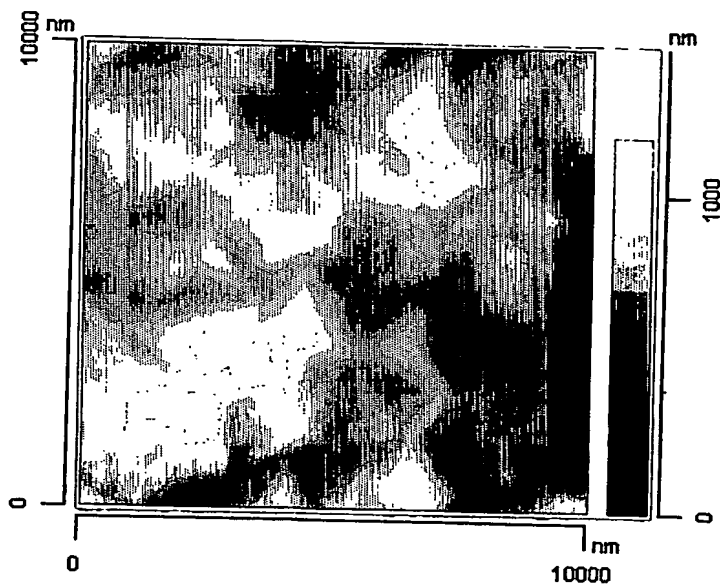
b



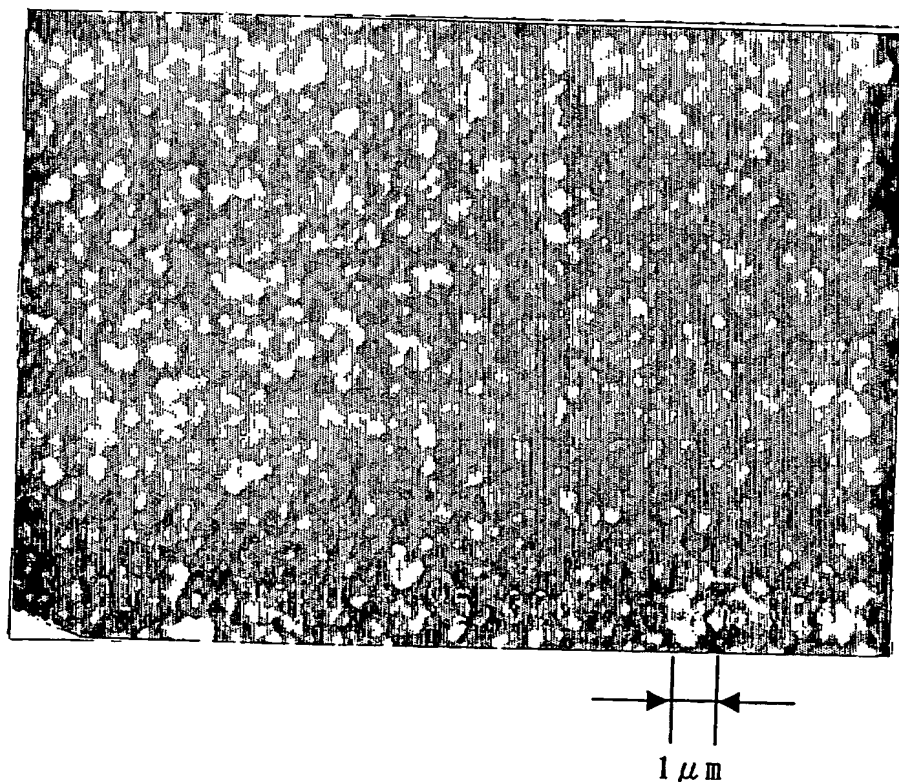
6 / 12

第6図

c



d



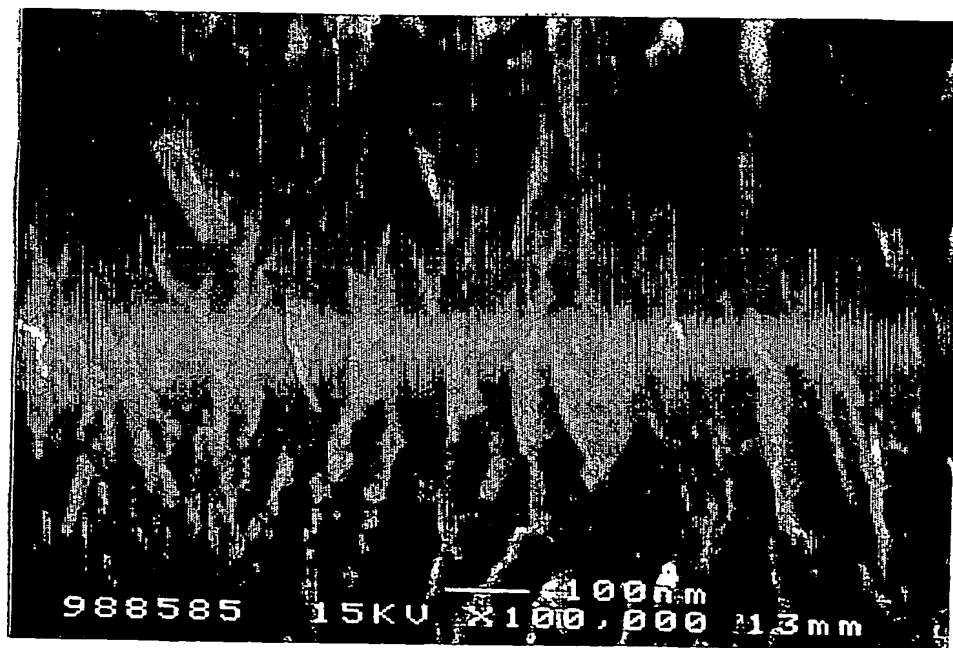
7/12

第7図

a

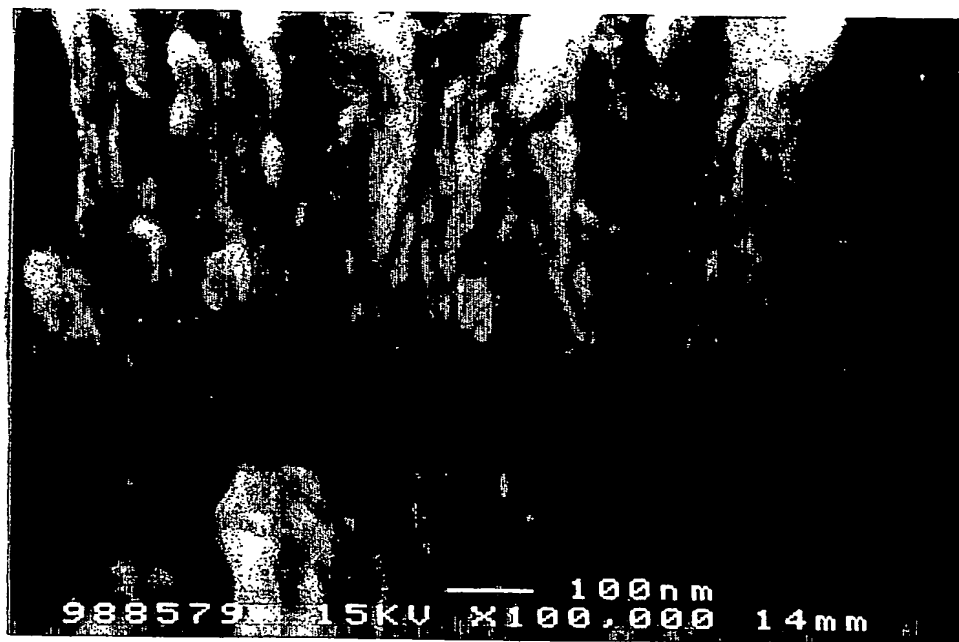


b



8 / 12

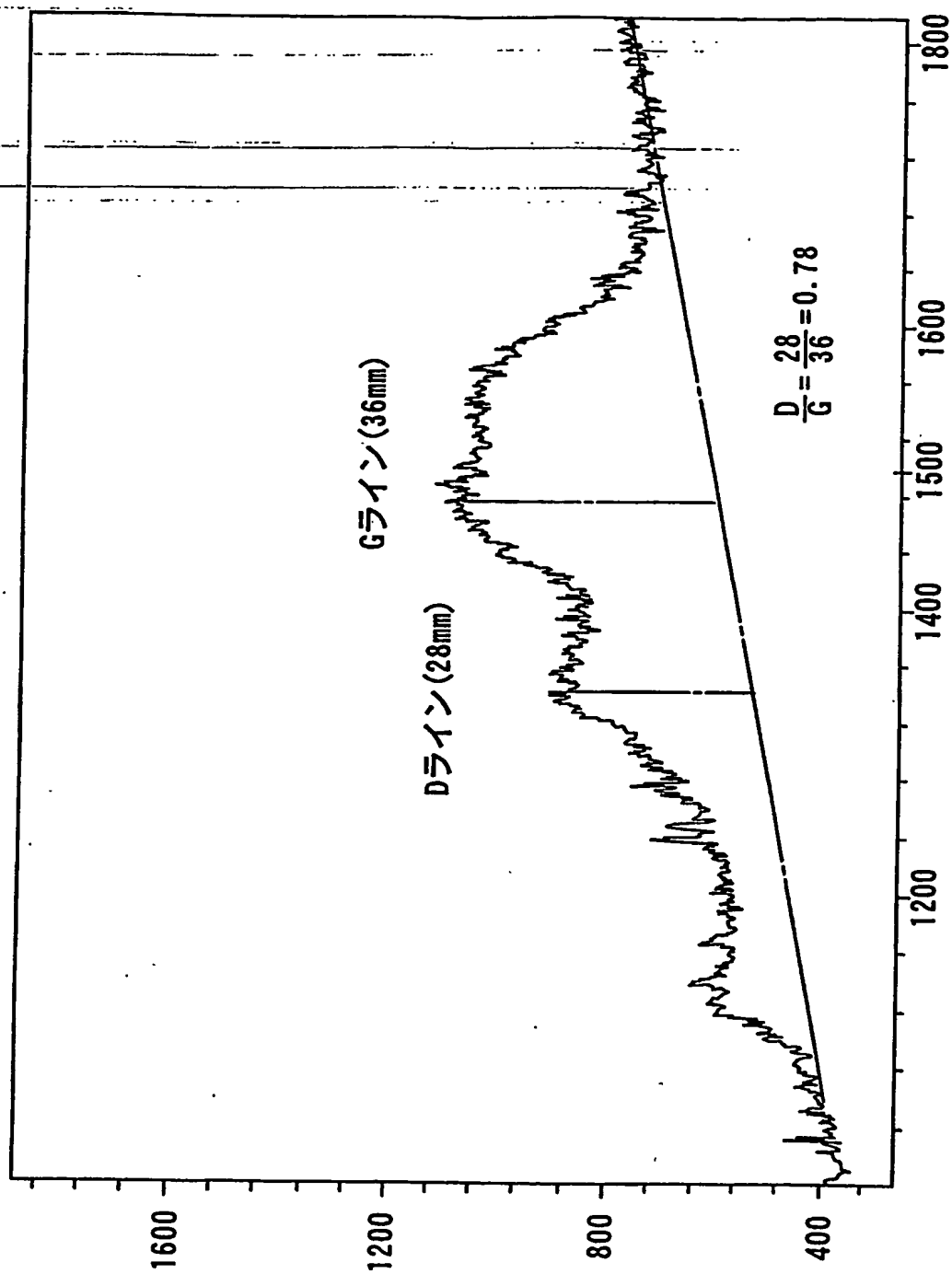
第8図



100 nm

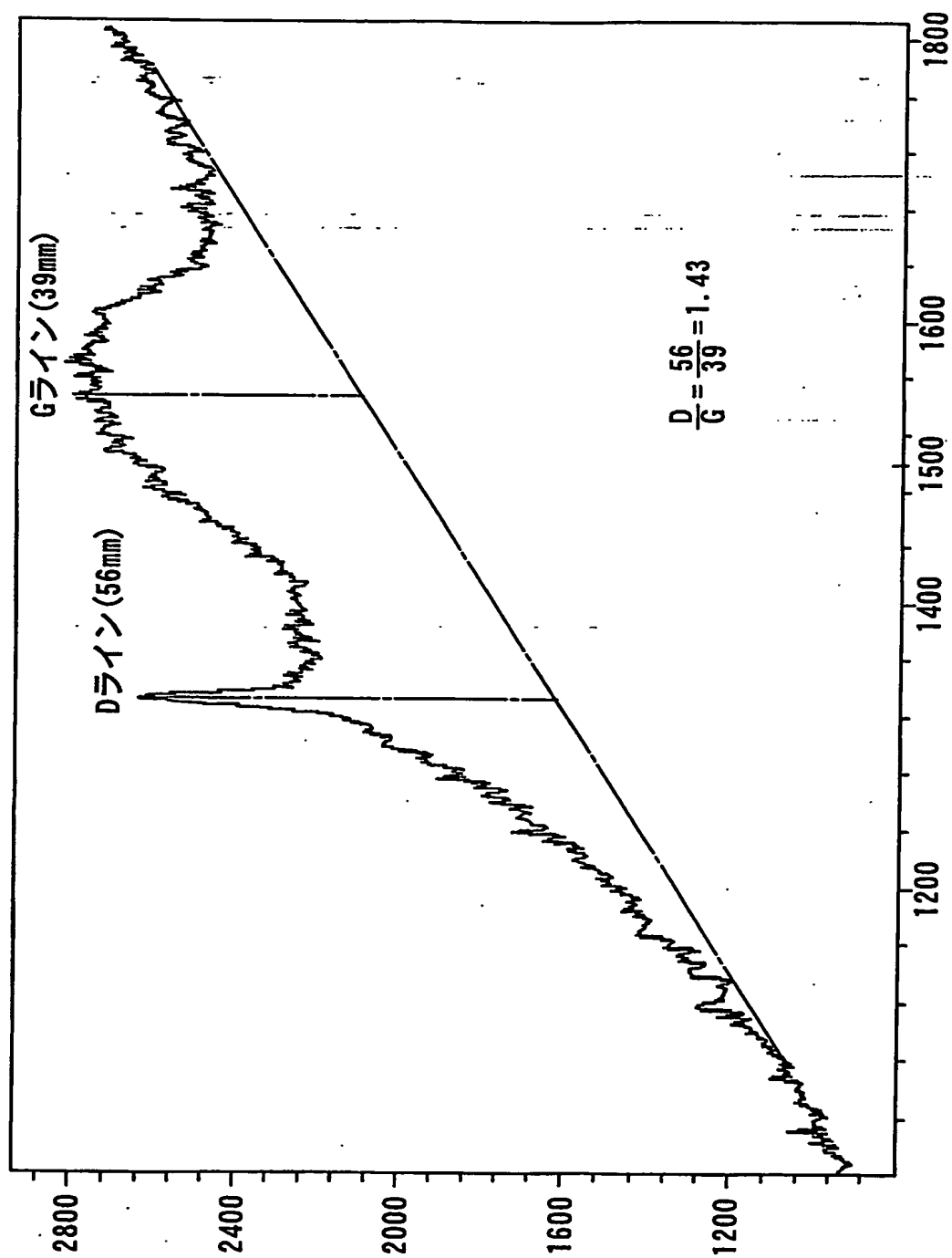
9 / 12

第9図



10/12

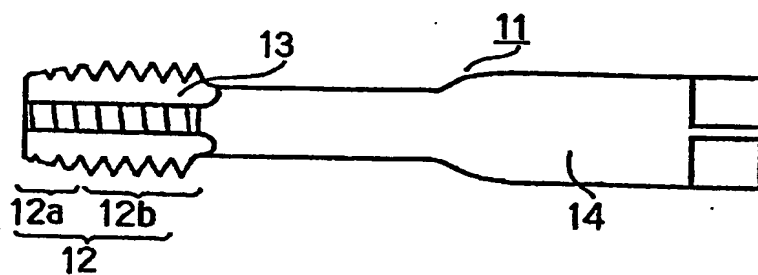
第10図



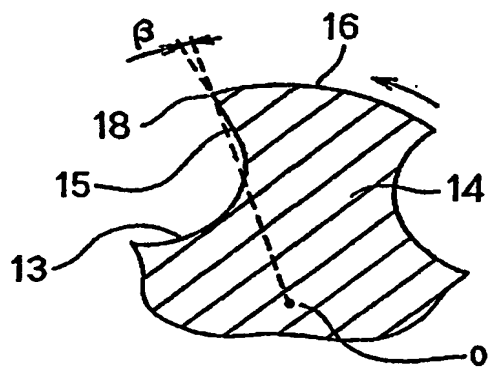
11/12

第11図

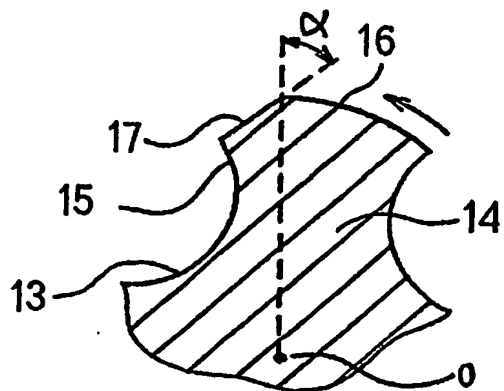
a



b

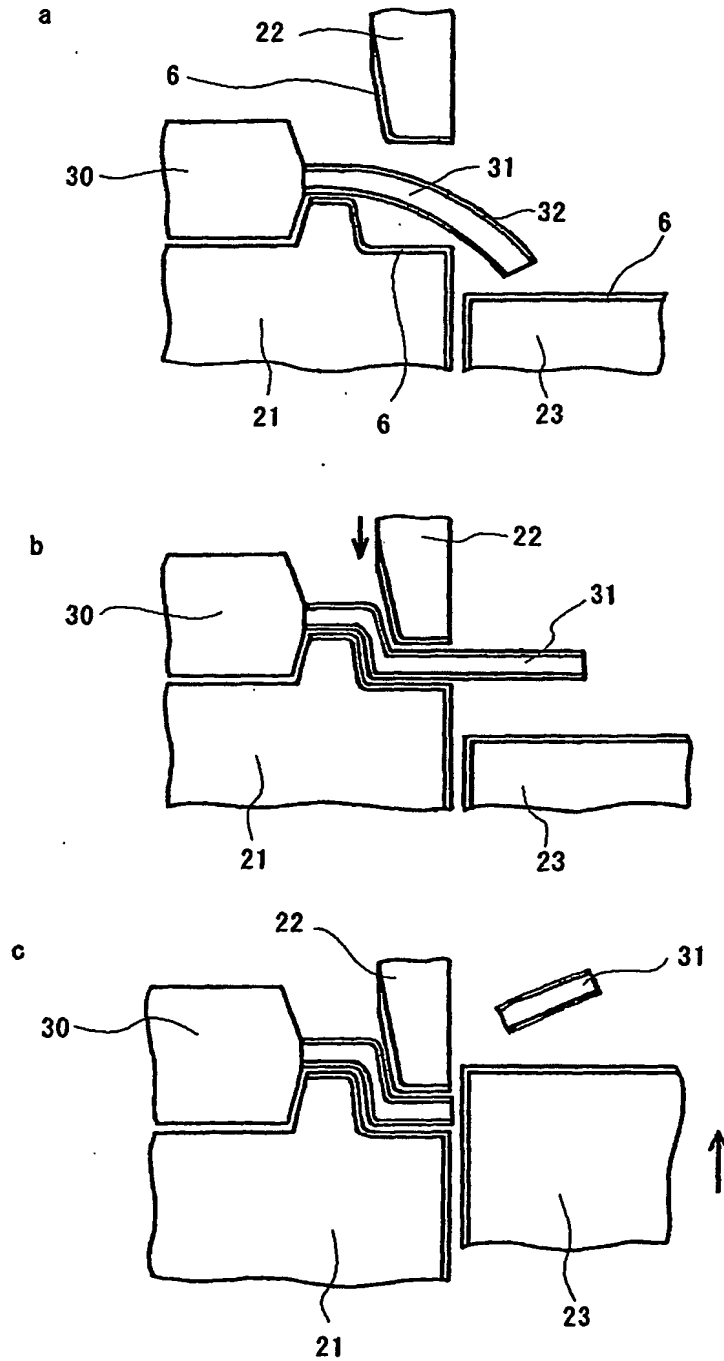


c



12/12

第12図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14401

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, B23P15/28, C23C16/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, B23P15/28, C23C16/00-16/56  
C30B29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho — 1971-2004 — Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-259391 A (Kyocera Corp.), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-20
A	US 2002/0001717 A1 (OSG Corp.), 03 January, 2002 (03.01.02), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 2002-79406 A	1-20
A	JP 3-115571 A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), 16 May, 1991 (16.05.91), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	17-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14401

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-179504 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1, 6
E, A	JP 2003-247006 A (A.L.M.T. Corp.), 05 September, 2003 (05.09.03), Full text (Family: none)	1-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, B23P15/28,  
C23C16/27

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23B27/14, B23B27/20, B23C5/16, B23P15/28,  
C23C16/00-16/56, C30B29/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2004

日本国実用新案登録公報 1996-2004

日本国登録実用新案公報 1994-2004

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-259391 A (京セラ株式会社) 1996. 10. 08, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-20
A	US 2002/0001717 A1 (OSG Corporation) 2002. 01. 03, 全文, 第1-9図 & JP 2002-79406 A	1-20
A	JP 3-115571 A (東芝タンガロイ株式会社) 1991. 05. 16, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	17-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

八木 誠

3C

3215

電話番号 03-3581-1101 内線 3324

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-179504 A (日立ツール株式会社) 2001.07.03, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1, 6
EA	JP 2003-247006 A (株式会社アライドマテリアル) 2003.09.05, 全文 (ファミリーなし)	1-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**